

# 化粧品微粒子原料表面改質のための 気流層型プラズマリアクターの開発

東海国立大学機構 岐阜大学

小林 信介

Micron-sized powders are widely used in cosmetics to improve optical and tactile properties. However, their high tendency to aggregate often requires chemical dispersants, which may compromise safety and sustainability. To address this issue, we developed an air flow type plasma reactor for continuous, non-contact surface modification of particulate materials without chemical additives. This study evaluates two reactor configurations—linear and spiral—for the plasma treatment of polyethylene (PE) particles (~3 μm diameter). The spiral reactor, designed without internal electrodes, minimizes particle deposition and avoids issues like thermal melting and clogging, which were observed in the linear reactor. Surface wettability was assessed by contact angle measurements and FT-IR spectroscopy, confirming the introduction of hydrophilic functional groups such as hydroxyl (–OH) groups on the particle surface. Experimental results revealed that the particle concentration in the reactor strongly influences treatment performance. A lower particle number led to a significant decrease in contact angle, indicating enhanced hydrophilicity. However, a trade-off was found between treatment efficiency and throughput. Additionally, scanning electron microscopy showed that particles remained partially aggregated after treatment, suggesting incomplete exposure to plasma. To improve overall processing efficiency, future work will explore advanced dispersion and feeding systems, such as aerosol generators, to ensure a more uniform plasma exposure. These findings support the feasibility of plasma-based dry surface modification as an environmentally friendly alternative to conventional chemical treatments in cosmetic powder production.

## 1. 緒言

我が国は世界第3位の化粧品大国であり、日本製化粧品は高機能・高品質・安心・安全の面で国際的な競争力を有している。近年では、従来の価値に加え「アンチエイジング」や「Healthy」などの付加価値が求められ、食品素材やミネラル原料を活用した製品も台頭している。また、光科学的な観点からは、原料の微粒子化も進められており、ミクロンサイズの粒子が広く用いられるようになっている。

しかし、微粒子化に伴い粒子間の凝集性が増大し、分散性を確保するために界面活性剤などの化学添加物が必要となるというジレンマが存在する。これらの化学物質は環境負荷の観点からも課題であり、今後の化粧品開発においては、化学添加物を用いずとも高い分散性を有する安心・安全な製造技術の開発が求められている。

こうした背景を踏まえ、申請者らはこれまでに粒子のプラズマ処理が可能な噴流層型プラズマリアクターを開発し、約3 μmのポリエチレン(PE)粒子に対して表面親水化処理を実施してきた。その結果、界面活性剤を使用することなく親水性の付与が可能であることが実証された<sup>1,2)</sup>。ただし、噴流層型では粒子密度が高く、処理の均一性に課題

があるため、実用化にはさらなる装置改良が不可欠であった。

そこで本研究では、処理性能の向上を目的として、微粒子を気相中に分散させながらプラズマによる表面改質を行う「気流層型プラズマリアクター」を新たに開発した。本リアクターは、リアクター内の粒子密度(ホールドアップ)を低減し、単位時間あたりの表面処理効率を大幅に向上させることを狙いとしている。ただ、想定していた気流層型のプラズマリアクターにおいては電極加熱にともなう微粒子の溶融や閉塞が見られたことから、反応装置内に加熱源となる電極を挿入しない新しいプラズマリアクターを考案し、従来型の課題であった微粒子の溶融・閉塞の問題を解消した<sup>3)</sup>。

## 2. 方法

### 2.1. 実験装置

本研究で用いた気流層型プラズマリアクターは、粒子を気相中に分散させた状態で連続的にプラズマ処理を行うことを可能とする装置であり、直線型および螺旋型の2種のリアクターを試作・比較した(図1)。直線型リアクターは、内径6 mm、外径8 mm、長さ150 mmの石英管を反応管とし、その中心に直径3 mmの銅棒を挿入電極、外周にアルミニウムテープを巻き付けた外部電極として構成されている。これらの電極には高周波高圧電源(Kawada, TE-HVP1010K300)が接続され、入力電圧(~20 kV)、周波数(10 kHz)を制御可能である。リアクター上流にはテーパーフィーダー(アイシンナノテクノロジーズ社製, TF-70-CT)を設置し、微粒子を定量的に供給した。気流の駆動お



Development of an air flow type plasma reactor for surface modification of cosmetic particulate materials

Nobusuke Kobayashi

Tokai National Higher Education and Research System, Gifu University

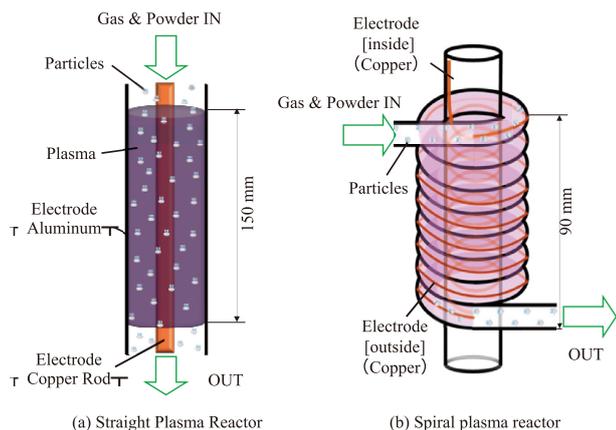


図1 直線・螺旋型リアクターの比較

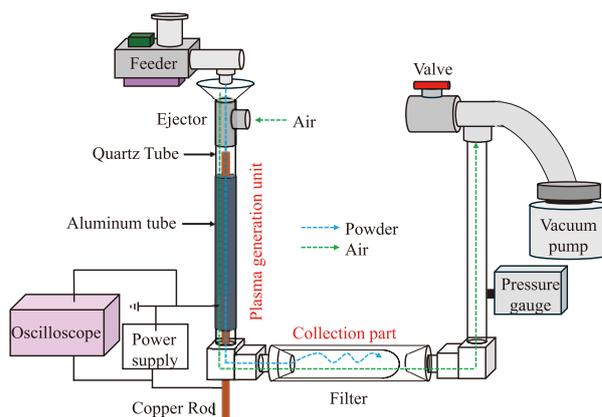


図2 微粒子用プラズマ処理装置全体図

表1 微粒子プラズマ処理条件

Conditions	Unit	Value
Treatment Powder	-	PE
Powder size	[ $\mu\text{m}$ ]	3
Feeding rate	[g/s]	0.002 - 0.04
Gas flow rate	[L/min]	4 - 10
Treatment time	[s]	0.01 - 0.08
Applied voltage	[kV]	10 - 18
Frequency	[Hz]	10

よび制御には集塵機 (RYOBI 製, C-210) を使用し、バルブ操作により管内流量を調整した。気体吸引条件下においてバルブ全閉時の流量は 19L/min であり、処理粒子のリアクター内滞留時間は約 0.01 秒と算出された。リアクター出口には粒子捕集用として円筒型ろ紙 (ADVANTEC No.84) を設置した (図 2)。

一方、螺旋型リアクターは、直線型において生じた粒子の壁面付着および電極部での溶融閉塞といった課題を解決する目的で開発した。石英管を螺旋状に加工し、外部に電極テープを巻き、中心軸に高電圧印加用導体を設置した構造とすることで、リアクター内部に電極が存在せず、粒子が電極と直接接触することなくプラズマ処理が可能となるよう設計した。石英管の直径および厚みは直線型と同様であり、粒子が通過するプラズマ照射部の長さはほぼ同じである。ただし、層内に電極が挿入されていないことから、粒子通過断面積は螺旋型の方が大きい。螺旋型リアクターにおいては、空気吸引によるプラズマ生成が難しかったことから、粒子分散にはエジェクターを導入した押し込み式供給方式を採用し、キャリアーガスにはアルゴンを用いた。

## 2.2. 実験方法

本研究では、直径約  $3\mu\text{m}$  の真球状ポリエチレン (PE) 粉末を処理対象とし、表面改質の指標として接触角の変化を評価した。粒子は一定速度でリアクターに供給され、処理後は円筒型ろ紙上で回収された。処理条件として、印加電圧 (8.6-11.6kV)、入力電力 (200-300 W)、周波数 (直線型: 40kHz、螺旋型: 10kHz) を変化させ、さらに処理時間の影響を評価するために、処理済み粒子を再度リアクターに投入し、実質的な滞留時間を段階的に延長した。本実験の条件を表 1 にまとめて示す。

処理粒子の表面改質状態は、ウォッシュバーン法により接触角  $\theta$  を測定することで評価した。具体的には、処理済み PE 粒子 200mg を直径 10mm のガラスシリンダーに充

填し、底部に配置したフィルターペーパー (JHWP04700) を通じて水またはヘキサンの浸透挙動を質量計で記録し、質量と時間の関係から接触角を算出した。ヘキサンを用いてキャピラリー定数を求めた後、水の浸透速度との比較から、対象粒子の水に対する接触角を得た。なお、リアクター内温度が PE の融点 (約  $125^\circ\text{C}$ ) を超えないように、全ての実験においてサーモグラフィカメラ (InfReC G100EX シリーズ) により温度監視を実施し、粒子の溶融や閉塞が確認された場合には、その条件での連続処理は中止した。

## 3. 結果および考察

### 3.1. 直線・螺旋型プラズマリアクターの比較

図 3 に直線型および螺旋型リアクターのプラズマ点灯の様子を示す。直線型は空気、螺旋型はアルゴンを含む空気をキャリアーガスとしているため、プラズマの発色傾向には若干の違いが見られた。ただし、いずれも電極部には均一なプラズマが生成されている。

図 4 に印加電圧に対するリアクター表面温度を示す。なお、この温度はリアクター内部の温度ではなく、伝熱にともなう表面温度を示しているので注意が必要である。いずれのリアクターにおいても印加電圧とともに表面温度が上昇する傾向は同じであるが、温度および印加電圧に対する温度上昇は大きく異なっており、螺旋型の場合、印加電

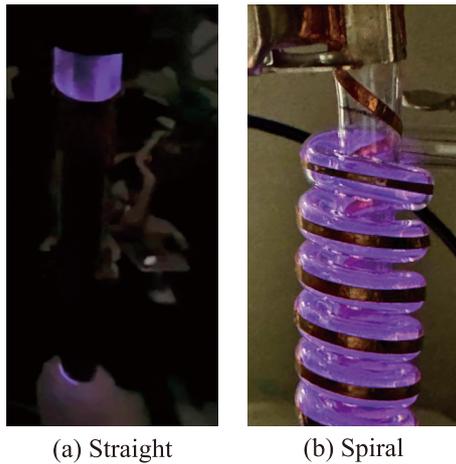


図3 各リアクターのプラズマ点灯の様子

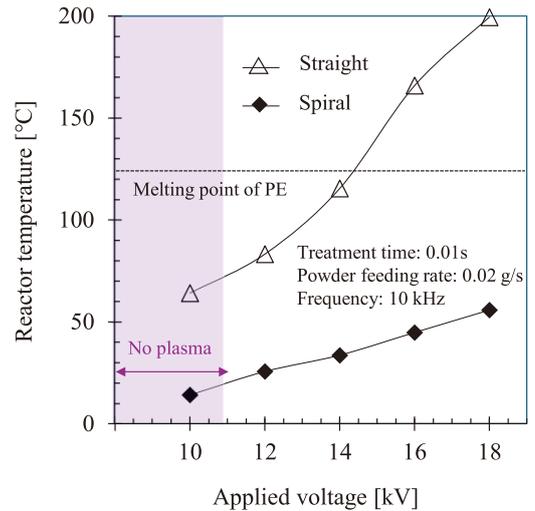


図4 各リアクターの印加電圧と表面温度

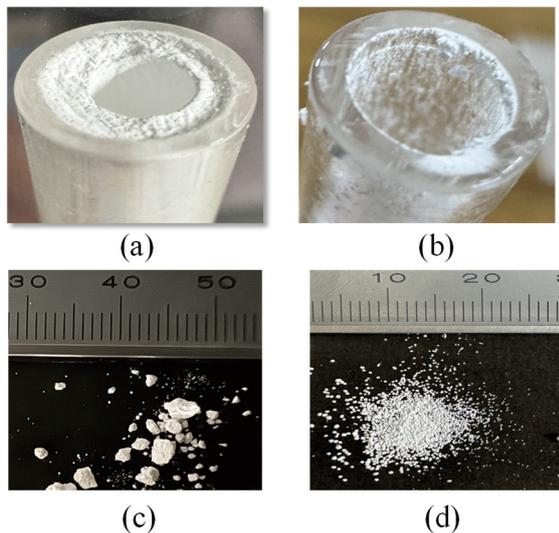


図5 プラズマ処理後のリアクター内および処理粒子の様子

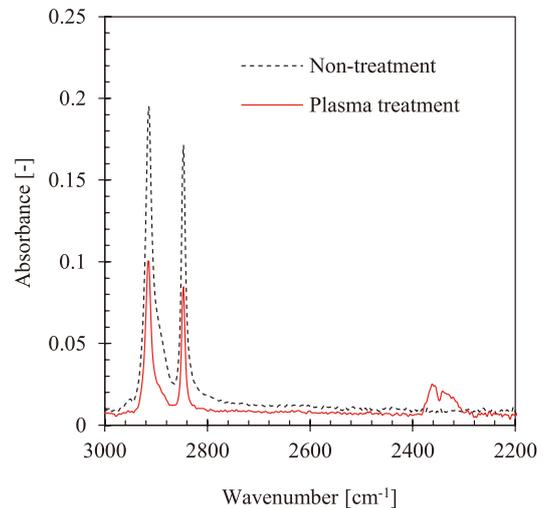


図6 プラズマ処理前後のPE吸収スペクトル

圧を最大にしても  $60^{\circ}\text{C}$  以下に保つことができた。一方で、直線型の場合、 $14\text{ kV}$  の電圧印加でPEの融点に達している。ここには示していないが、粒子の有無により表面温度は大きく変化し、気相中の粒子が抵抗となり、表面温度が急激に上昇することが明らかになっている。直線型の場合にはリアクターへの粒子堆積量が増大することから、表面温度の上昇も顕著であり、高電圧での処理が困難であった。

図5に処理後のリアクター内部および処理粒子の様子を示す。いずれの反応管でも微粒子の親水化処理は可能であった。ただし、直線型ではリアクター内に電極が存在し、粒子通過断面積が狭いため、粒子が管側面に付着・堆積し、最終的には閉塞して継続処理が困難となった。一方、螺旋型では粒子の付着はあるものの、閉塞は見られず、連続処理が可能であった。また、リアクター形状の違いにより、回収された粒子の物理状態にも差が見られた。直線型では

比較的大きな凝集体が観察されたのに対し、螺旋型では分散性の高い粒子が得られた。

### 3.2. 螺旋型プラズマリアクターにおける処理条件の影響

上述の通り、螺旋型プラズマリアクターは、高印加電圧での処理が可能であること、連続処理が担保できることから、螺旋型プラズマリアクターにおける条件変更を行い、処理粒子に与える影響について評価を行った。まず、プラズマ処理による表面改質を明らかにするため、FT-IRによりプラズマ処理前後のPE表面官能の分析を実施した。図6に処理前後のIRの吸収スペクトルを示す。処理前後において  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  および  $2300\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$  に大きな違いが見られた。 $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  は炭化水素に由来するCH結合を示しており、 $2300\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$  はカルボキシ

ル基に由来するOHを表している。プラズマ処理により表面のCH結合が減少し、OH結合が増大しており、プラズマによる親水化が進んでいる。

図7に処理時間を変化させた場合の処理粒子の接触角を示す。予想の通り、処理時間が長くなるとともに、接触角は低下した。ただし、処理時間に対する接触角の減少は小さくなり、一定の処理時間以上においては接触角に変化が見られなくなった。これは、プラズマによる表面改質と改質官能基の分解が平衡状態に達しているためであると考えられ、処理時間の変化だけでは、さらなる親水化が難しいことが分かった。

接触角が処理時間により大きく変化しなかったことから、気相中における粒子分散が問題であると考え、ガス流量および粒子供給量を変化させプラズマによる微粒子の表面処理を行った。図8にガス流量に対する接触角を示す。この場合粒子供給量が一定であることからガス流量の増大と

もにガス中の粒子量は減少することになる。ただし、ガス流量の増大とともにプラズマ領域通過時間、すなわち処理時間は短くなることに注意が必要である。

ガス流量の増大により処理時間は短くなるものの、接触角はガス流量の増大とともに低下しており、予想の通り、リアクター内の粒子量が処理性能に影響していることが示唆された。そのため、粒子供給量を変化させ、プラズマ処理を実施した。図9に粒子供給量と接触角の関係を示す。粒子供給量の減少、すなわちリアクター内の粒子量の減少とともに接触角が急激に減少する傾向が見られた。粒子供給量が少ない場合ほど、顕著な表面処理が可能であることが示唆された。

ガス流量および粒子供給量、すなわちリアクター内における粒子数に応じて処理性能が異なることから、リアクター内粒子量と接触角の関係を図10に示す。横軸は対数となっていることに注意が必要である。想定の通り、リアク

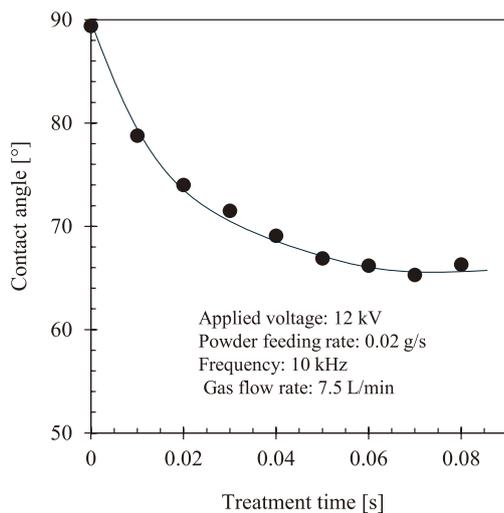


図7 処理時間に対する処理粒子接触角

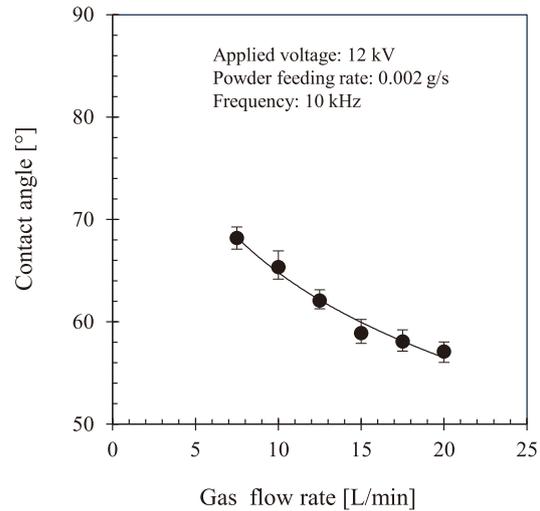


図8 ガス流量と処理粒子接触角の関係

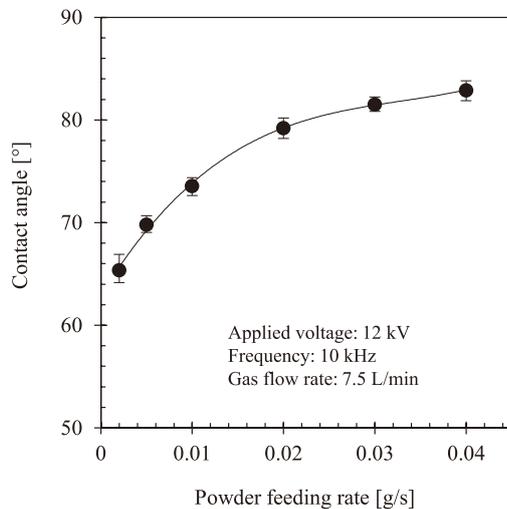


図9 粒子供給量と処理粒子接触角の関係

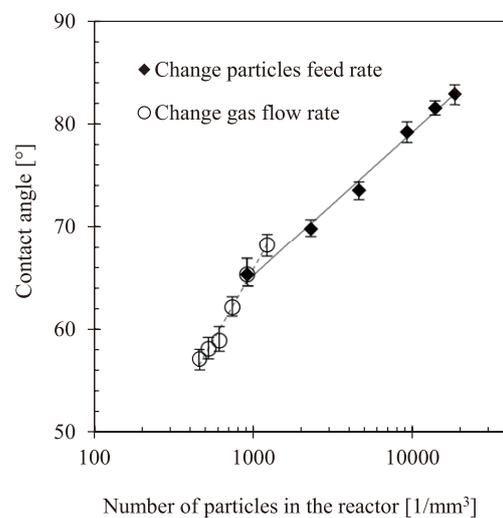


図10 リアクター内粒子数と処理粒子接触角

ター内粒子数と処理粒子の接触角には強い相関関係が見られた。ガス流量を変化させた場合と粒子供給量を変化させた場合においては、処理時間が異なっているため傾きは異なっている。リアクター内の粒子数が少なくすることにより、処理性能は大幅に向上可能であることは明らかとなったものの、供給量が少なくなると処理量は少なくなるため、微粒子の親水化処理としてはトレードオフの関係にある。そのため、この課題を解決する新たな対応策が必要となっている。

この対応策として粒子の供給・分散方法に着目している。図 11 に回収したプラズマ処理粒子の SEM 写真を示す。肉眼では微粒子は見掛け上分散しているように見えるが、それぞれの粒子を拡大すると微粒子が凝集体を形成していることがわかった。凝集体を形成していると、個々の粒子に対してプラズマによる表面改質ができない可能性がある。そのため、今後の実験においてはリアクター内に微粒子を分散した状態で供給することが重要となっており、エアロジェネレーター等による微粒子分散についての検討が必要と考えている。

#### 4. 総括

気流層型プラズマリアクターによる PE 微粒子の表面改質を実施し、以下の知見を得た。

- ・気流層型プラズマリアクターの開発により、微粒子の非接触かつ連続的な表面改質処理が可能となった。
- ・螺旋型リアクターは直線型に比べ、粒子の付着・閉塞が少なく、安定した処理が可能であることを確認した。
- ・プラズマ処理によりポリエチレン粒子表面に親水性官能基 (OH 基) が導入され、接触角が低下することが明らかとなった。
- ・リアクター内の粒子数が処理性能に大きく影響することが示され、気相中の粒子の分散状態の制御が重要であることが分かった。
- ・粒子の凝集が処理の妨げになることから、今後は粒子分散技術 (例: エアロジェネレーター) の導入が必要と考えられる。

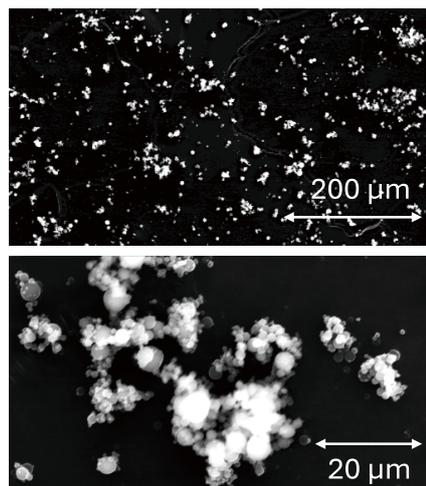


図 11 処理粒子の SEM 写真画像

- ・処理性能と処理量のトレードオフを解決するための供給方法の改良が今後の課題である。

#### (引用文献)

- 1) Fan X., Kobayashi N., Suami A., Itaya Y., Optimizing the surface modification of cohesive polyethylene powders in a vibrated plasma-spouted bed: Exploring agglomerate size impact on coarser particle addition mechanism, *Advanced Powder Technology*, 34 104274 (2023)
- 2) Fan X., Kobayashi N., Itaya Y., Suami A., Masumbuko R., Homogenous wettability modification of cohesive polyethylene powders in a plasma-enhanced spouted bed enriched by adding coarser particles and vibration, *Chemical Engineering Science*, 267, 118359 (2023)
- 3) 江口 祐基, 小林 信介, 須網 暁, “螺旋型プラズマリアクターを用いた微粒子の高速表面改質”, 第 30 回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム (FB30) (Niigata, Dec. 11-12, 2024) p48-49. 学生優秀発表賞 受賞